

# ULTRAVIOLET RAY ABSORBING FLAKY GLASS

**Patent number:** JP3040938  
**Publication date:** 1991-02-21  
**Inventor:** NAKAGUCHI KUNIO; KUME MAKOTO  
**Applicant:** NIPPON SHEET GLASS CO LTD  
**Classification:**  
- international: C03C3/095; C03C4/08; C03C12/00  
- european:  
**Application number:** JP19890176507 19890707  
**Priority number(s):** JP19890176507 19890707

**Report a data error here**

## Abstract of JP3040938

**PURPOSE:**To reduce the amt. of alkali leached and to enhance UV absorbing effect by incorporating specified percentages of SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, ZnO, Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. **CONSTITUTION:**A glass compsn. consisting of, by weight, 50-65% SiO<sub>2</sub>, 3-10% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3-14% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.4% MgO, 4-20% CaO, 0-10% ZnO, 0-3% Li<sub>2</sub>O, 1-8% Na<sub>2</sub>O, 0-4% K<sub>2</sub>O, 2-7% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1-5% CeO<sub>2</sub> and 0-3% TiO<sub>2</sub> in  $\leq 2.0$  ratio of (Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O +K<sub>2</sub>O) to (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZnO) is melted and vitrified after  $\geq 95$ wt.% of the glass compsn. is blended with  $\leq 5$ wt.%, in total, of  $\leq 3$ wt.% each of SrO, BaO and ZrO<sub>2</sub> and  $\leq 1$ wt.% each of F, Cl, SO<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as required. UV absorbing flaky glass reducing the atm. of alkali leached to  $\leq 1$ ml when the amt. is expressed by the amt. of 0.2N sulfuric acid required to neutralize leached alkali is obtd.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-40938

⑬ Int. Cl.<sup>6</sup>

G 03 C 12/00  
3/095  
4/08

識別記号

庁内整理番号

6570-4G  
6570-4G  
6570-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)2月21日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 紫外線吸収フレーク状ガラス

⑯ 特 願 平1-176507

⑰ 出 願 平1(1989)7月7日

⑱ 発 明 者 中 口 国 雄 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

⑲ 発 明 者 久 米 真 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

⑳ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

㉑ 代 理 人 弁理士 大野 精市

明 細 書

1. 発明の名称

紫外線吸収フレーク状ガラス

2. 特許請求の範囲

(1) 重量%で表示して下記成分

SiO<sub>2</sub> 60~65%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3~10%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3~14%

MgO 0~4%

CaO 4~20%

ZnO 0~10%

Li<sub>2</sub>O 0~3%

Na<sub>2</sub>O 1~8%

K<sub>2</sub>O 0~4%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2~7%

CeO<sub>2</sub> 1~5%

TiO<sub>2</sub> 0~3%

$(Li_2O + Na_2O + K_2O) / (Al_2O_3 +$

$ZnO) \leq 2.0$

を有し、これらの成分の合計が少なくとも95重

量%であるガラス組成物から成ることを特徴とする紫外線吸収フレーク状ガラス。

(2) アルカリ溶出量が、溶出アルカリを中和するのに必要な0.2規定の硫酸の量で表示して、1ミリリットル以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の紫外線吸収フレーク状ガラス。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、紫外線吸収フレーク状ガラス、特に日焼け防止のための化粧品、施設園芸に用いられる虫害防止効果を有するプラスチックフィルム、紫外線による劣化を防止するための塗料ないし表面保護膜に混入するのに適した紫外線吸収フレーク状ガラスに関する。

(従来技術)

近年、酸化チタンが表面にコーティングされた微細な薄片状雲母を含む乳液が、日焼け防止のための化粧品として用いられるようになった。しかし、酸化チタンの結晶形がアナターゼの場合は、光触

膜の効果による皮膚に対する酸化作用があり、安全衛生上の問題点が指摘されるなどの不具合があった。

また、施設園芸に於いても、害虫の行動性を低下させるために紫外線をカットしたプラスチックフィルムが用いられるようになったが、例えばZnO微粒子のような紫外線遮断物質を均一に混入することは困難であることなどの他にも、フィルムの強度低下という不具合があった。更に、ベンゾフェノール系などの有機物質を紫外線吸収剤として含有しているため、紫外線を吸収すると同時に、これらの有機物質が分解して、紫外線の吸収能力が低下してしまうと言う不具合もあった。本発明者らは、これらの不具合を解決するために、先に紫外線吸収フレーク状ガラスを提案した(特開昭63-307142)。

(発明が解決しようとする課題)

公知の方法でフレーク状ガラスを作る場合、ガラスの粘性曲線と液相温度は、かなりの制約を受けることになる。この制約条件を満たすためには、

$K_2O$  0~4%

$Fe_2O_3$  2~7%

$CeO_2$  1~5%

$TiO_2$  0~3%

$$[(Li_2O + Na_2O + K_2O) / (Al_2O_3 + ZnO)] \leq 2.0$$

を有し、これらの合計の成分が少なくとも85重量%であるガラス組成物からなることを特徴とする紫外線吸収フレーク状ガラスである。

フレーク製造時に良好な作業性を確保するために、該ガラスの作業温度(ガラスの粘度が10の3乗になる温度)は1250℃以下で、かつガラスの液相温度が作業温度より50℃以上、より好ましくは75℃以上、低いことが好ましい。更に好ましくは、高温での作業を避けるためにガラスの作業温度は1200℃以下で液相温度は1100℃以下である。

また、該フレーク状ガラスのアルカリ溶出量は、溶出アルカリを中和するのに必要な0.2規定の硫酸溶液の量で表示して1ml以下である(試験

ガラス成分として $Na_2O$ 、 $B_2O_3$ が相当量必要とされるので、特に厚味の薄いフレーク状ガラスは、化学的耐久性に劣る場合があった。このため例えば化粧品に紫外線吸収フレーク状ガラスを混入する場合などは、フレーク状ガラスからのアルカリ溶出が心配された。

本発明は、化学的耐久性に優れた、特にアルカリ溶出の少ないフレーク状ガラスを提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明の要旨は重量%で表示して本質的に下記組成

$SiO_2$  50~65%

$B_2O_3$  3~10%

$Al_2O_3$  3~14%

$MgO$  0~4%

$CaO$  4~20%

$ZnO$  0~10%

$Li_2O$  0~3%

$Na_2O$  1~8%

法は実施例参照)。

(作用)

$SiO_2$ は $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ とともにガラスの骨格を形成する。 $SiO_2$ の量が65%を超えるとガラスの溶解性が低下するとともに、ガラスの作業温度が上昇して好ましくない。 $SiO_2$ が50%未満ではガラスのアルカリ溶出量が増えて好ましくない。 $SiO_2$ のより好ましい範囲は52~62%である。

$B_2O_3$ は10%を超えるとガラスのアルカリ溶出量が増大して好ましくない。 $B_2O_3$ が3%未満ではガラスの粘性が増大し、作業温度が上昇して好ましくない。 $B_2O_3$ のより好ましい範囲は4~8%である。

$Al_2O_3$ はガラスの化学的耐久性を向上させ、アルカリ溶出量を減少させるので必須成分である。 $Al_2O_3$ が14%を超えるとガラスの粘性が増大して溶解が困難になる。 $Al_2O_3$ が3%未満ではガラスのアルカリ溶出量が増大する。 $Al_2O_3$ のより好ましい範囲は3~12%である。

MgOとCaOはガラスの融剤である。同時にこれらはガラスの粘性曲線を適切に保つために使用され、更に化学的耐久性を保つためにも使用される。MgOは4%を超えるとガラスの液相温度が高くなるので好ましくない。MgOのより好ましい範囲は3%以下である。CaOが20%を超えるとガラスの軟化点が上昇し、いわゆる短ガラスとなって、ガラスの作業性が低下する。CaOが4%未満ではガラスのアルカリ溶出量が増大して好ましくない。CaOのより好ましい範囲は6-19%である。

ZnOはガラスの化学的耐久性を向上させる好ましい成分である。特に、ガラスのアルカリ溶出量の減少のみならず、酸性の薬品に対する化学的耐久性をも向上させる場合には、ガラス構成成分としてはCaOを減少させてZnOを用いなければならぬ。ZnOは高価であり、10%を超えてもアルカリ溶出量はそれ以上減少しないので10%迄用いる。ZnOのより好ましい範囲は7%以下である。

出量を増大させる成分であり、 $Al_2O_3$ とZnOはアルカリ溶出を抑制する成分であるので、 $(Li_2O + Na_2O + K_2O) / (Al_2O_3 + ZnO) \leq 2.0$ であることが必要である。

$Fe_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $TiO_2$ は紫外線吸収成分である。 $Fe_2O_3$ は紫外線吸収能が大きいので本発明では必須の紫外線吸収成分である。 $Fe_2O_3$ が7%を超えるとガラスの着色が濃くなるので好ましくない。 $Fe_2O_3$ が2%未満では紫外線吸収効果が小さい。 $CeO_2$ はそれ自身が紫外線吸収成分であるとともに、ガラス中の酸化鉄を酸化して3価のFeとする効果がある。紫外線吸収効果があるのは3価のFeであるから、 $Fe_2O_3$ と $CaO$ との割合によってガラスの紫外線吸収効果は増大される。 $CeO_2$ が5%以上になっても紫外線吸収効果はそれほど大きくならないので、 $CeO_2$ は5%迄用いる。 $CeO_2$ が1%未満ではガラスの紫外線吸収効果が小さい。 $CeO_2$ のより好ましい範囲は1-3%である。 $TiO_2$ の紫外線吸収能は、特に近紫外域では小

$Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ は、ガラスの融剤であり、同時にガラスの粘性を調整するのに用いられる。 $Li_2O$ は特に優れた融剤であり、ガラスの高温粘性を下げる作用があるが高価であるので3%迄用いてもよい。 $Li_2O$ のより好ましい範囲は0.05-2%である。 $Na_2O$ が8%を超えるとガラスのアルカリ溶出量が増大して好ましくない。 $Na_2O$ が1%未満ではガラスの粘性が上昇して溶融が困難になるとともに、作業性も低下するので好ましくない。 $Na_2O$ のより好ましい範囲は1.5-7%である。

$K_2O$ も $Na_2O$ と同等の作用を示すが高価であるので4%迄用いる。 $K_2O$ のより好ましい範囲は0.3-4%である。但し $Na_2O$ 及び $Li_2O$ と共存すると、いわゆる混合アルカリ効果によって化学的耐久性は飛躍的に向上する。したがって、 $Li_2O$ 、 $K_2O$ および $Na_2O$ の3成分のいずれもを、合計で2-10%含有することが最も好ましい。

但し、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ は、アルカリ溶

さいので、ガラスの必須成分ではない。しかし、 $TiO_2$ は化学的耐久性を高める作用があるので3%迄用いることが出来る。 $TiO_2$ が3%を超えるとガラスの着色が濃くなり好ましくない。 $TiO_2$ のより好ましい範囲は0.5-3%である。

以上、紫外線吸収フレーク状ガラス成分の作用を述べたが、本発明の要旨を損なわない範囲で、以下の成分をガラスに含有させることが出来る。

$SrO$ 、 $BaO$ 、 $ZrO_2$ は、各々3%迄含有できる。 $F, Cl$ 、 $SO_2$ 、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ は、各々1%迄含有できる。これら成分の合計は5%未満であることが好ましい。

#### 〔実施例〕

実施例及び比較例について更に詳しく述べる。

第1表に示す組成を有する硝子を溶融して作製温度、液相温度を測定した。又、これらの硝子を用いて公知の方法により、厚味1ミクロン、平均粒径10ミクロンのフレーク状ガラスを製造して、アルカリ溶出量を求めた。これらの結果を第1表に示す。微粒となったフレーク状ガラスの紫外線

第1表 (重量%)

	実 施 例								比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	1
SiO <sub>2</sub>	60.83	59.79	59.24	53.56	57.68	57.83	60.83	58.16	62.98
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.76	4.63	7.68	5.47	4.90	5.31	7.76	5.60	4.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.69	5.62	3.65	11.46	7.55	9.87	3.69	3.58	3.97
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	1.05	0	0
MgO	2.06	1.89	2.14	0.88	1.48	1.11	1.56	2.09	3.20
CaO	7.05	8.98	7.97	18.33	12.06	15.79	6.65	7.82	12.98
ZnO	4.37	2.70	5.32	0.68	2.03	1.42	4.37	5.22	0
Li <sub>2</sub> O	0.59	0.45	0.58	0.11	0.33	0.24	0.59	0.57	0
Na <sub>2</sub> O	6.84	5.42	4.79	2.13	5.66	4.05	4.84	6.65	8.80
K <sub>2</sub> O	1.60	3.42	1.58	0.49	1.18	0.83	1.60	1.55	0.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.81	4.81	4.76	4.81	4.81	2.41	4.81	6.50	2.05
CeO <sub>2</sub>	2.30	2.30	2.26	2.30	2.30	1.15	2.30	2.30	0.99
R	1.12	1.12	0.77	0.22	0.74	0.45	0.87	1.00	2.34
作製温度(℃)	1142	1149	1133	1168	1157	1162	1154	1112	1142
液相温度(℃)	1042	1067	1029	1064	1070	1073	1035	1035	1132
紫外線透過率(%)	37	37	37	37	37	58	37	32	62
アルカリ溶出量(ml)	0.55	0.35	0.47	0.37	0.57	0.48	0.48	0.58	1.75

$$R = (Li_2O + Na_2O + K_2O) / (Al_2O_3 + ZnO)$$

透過率は、微粒による光の散乱のために測定が困難であるので、ソーダ、石灰ガラスに於ける320nmでの、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>の吸光係数を用いて計算した。厚味10ミクロンのフレーク状ガラスの紫外線透過率を第1表に示した。

アルカリ溶出量は次のようにして求めた。フレーク状ガラス5グラムを精秤してとり、水100ミリリットルを加えて水浴中で1時間加熱した後、吸引濾過した濾液を0.2規定の硫酸で中和滴定し、必要とした硫酸量をミリリットルで示した。

比較例は実施例に較べて、Li<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>OのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZnOに対する比が2.0より大きいために、アルカリ溶出量が高く好ましくない。

#### (効果)

以上に示したように、本発明によるガラスを用いて製造されたフレーク状ガラスは、ガラスが備えている適切な作製温度と液相温度とのために作業性よく製造することができ、アルカリ溶出が少

なく、且つ紫外線吸収効果が大きい。日焼け止め化粧品、施設園芸用プラスチックフィルム混入剤などに使用して十分な効果があることは明らかである。

特許出願人 日本板硝子株式会社

代理人弁理士 大野精市

